

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012861  
 (43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.CI.

C09K 11/06  
H05B 33/14  
H05B 33/22

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 2000-200419

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.2000

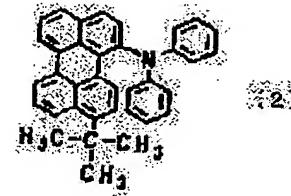
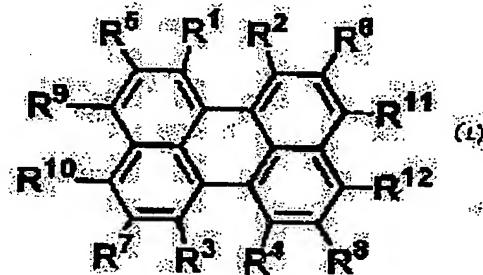
(72)Inventor : TOBA YASUMASA  
ONIKUBO SHUNICHI

## (54) LUMINESCENT MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT PRODUCED BY USING THE LUMINESCENT MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having good luminescence color, high luminance/efficiency of luminescence and long life and provide a luminescent material for an organic EL element satisfying the above properties.

SOLUTION: The luminescent material for an organic electroluminescence element is a perylene derivative of general formula (1) having one or more substituted or unsubstituted amino groups on the 1 or 2-position of a perylene skeleton. The compound of formula (2) is a concrete example of the compound of general formula (1).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-12861

(P2002-12861A)

(43)公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 K 11/06

識別記号  
6 2 0  
6 2 5  
6 3 5  
6 9 0

F I  
C 0 9 K 11/06  
6 2 0  
6 2 5  
6 3 5  
6 9 0

テマコード(参考)  
3 K 0 0 7

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-200419(P2000-200419)

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(22)出願日 平成12年7月3日(2000.7.3)

(72)発明者 鳥羽 泰正  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 鬼久保 俊一  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

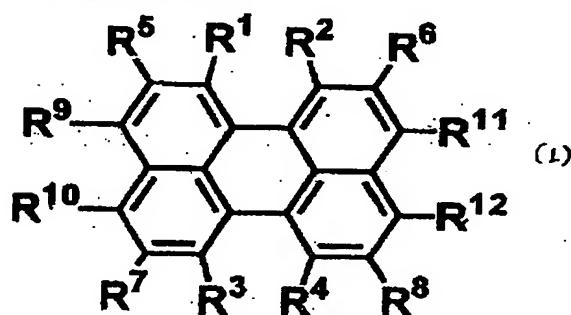
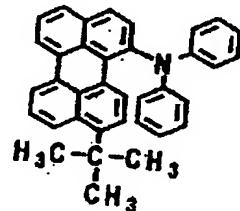
Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB04 CA01  
CA05 CB01 CB03 DA00 DB03  
EB00 FA01

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 良好的な発光色、高い発光輝度/効率、長寿命の有機EL素子と、それを満たす有機EL素子用発光材料を提供する。

【解決手段】 ペリレン骨格の1位もしくは2位に少なくとも一つ以上の置換もしくは未置換のアミノ基を有する一般式1のペリレン誘導体である有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

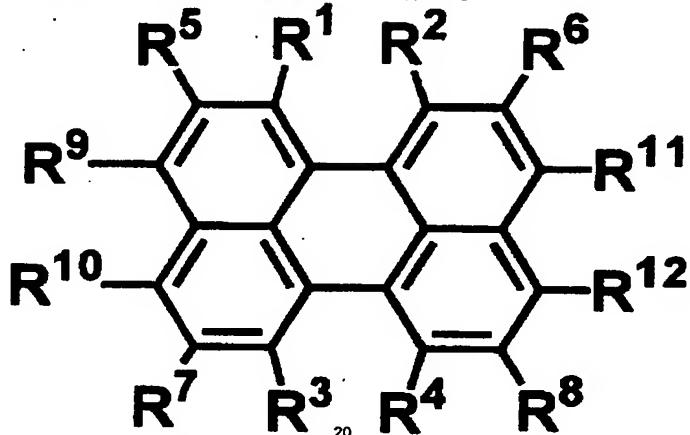


一般式1の化合物の具体例には次のものがある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ペリレン骨格の1位もしくは2位に少なくとも一つ以上の置換もしくは未置換のアミノ基を有するペリレン誘導体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

【請求項2】ペリレン骨格の1位に少なくとも一つ以上の置換もしくは未置換のアミノ基を有するペリレン誘導



〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、または、置換もしくは未置換のアミノ基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>の内、少なくとも一つは置換もしくは未置換のアミノ基である。R<sup>9</sup>～R<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換の芳香族複素環基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>は、隣り合う2つの置換基同士で結合して環を形成していくても良い。〕

【請求項4】R<sup>9</sup>～R<sup>12</sup>が、全て水素原子となることはないことを特徴とする請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

【請求項5】R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも一つと、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の少なくとも一つとが、置換もしくは未置換のアミノ基であることを特徴とする請求項3または4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

【請求項6】置換もしくは未置換のアミノ基が、下記一般式〔2〕であることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔2〕

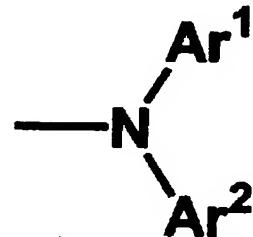
【化2】

体であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

【請求項3】ペリレン誘導体が、下記一般式〔1〕で表される化合物であることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔1〕

【化1】



〔式中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、炭素数6～30のアリール基である。〕

【請求項7】更に正孔注入材料もしくは電子注入材料を含んでなる請求項1ないし6いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

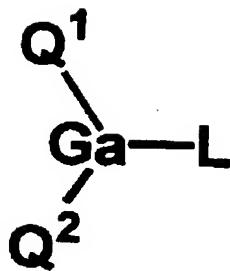
【請求項8】陽極と陰極とからなる一対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1ないし7いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】陽極と陰極とからなる一対の電極間に発光層または、発光層並びに電子注入層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1ないし7いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層であり、発光層または電子注入層が下記一般式〔3〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔3〕

【化3】



[式中、Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、-OR (Rは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。)、-O-Ga-Q<sup>3</sup> (Q<sup>4</sup>) (Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>は、Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>と同じ意味を表す。)で表される配位子を表す。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子用発光材料およびそれを用いた有機EL素子に関する。さらに詳しくは、高輝度、高効率、長寿命を有し、黄色から赤色の発光を得るために有機EL素子用発光材料およびそれを用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率

を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～10Vの直流電圧で輝度は数1000 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光効率は1.5 (1m/W) を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術に述べた有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているものの、未だ充分な発光輝度を有しているとはいえない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定となり、陰極との密着性も悪いため、短時間の発光で劣化することによる。以上の理由により、良好な発光色と、高い発光輝度、発光効率を示し、さらに長い寿命を持つ有機EL素子と、それを満足しうる有機EL素子用発光材料が求められていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【0006】すなわち、本発明は、ペリレン骨格の1位もしくは2位に少なくとも一つ以上の置換もしくは未置換のアミノ基を有するペリレン誘導体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

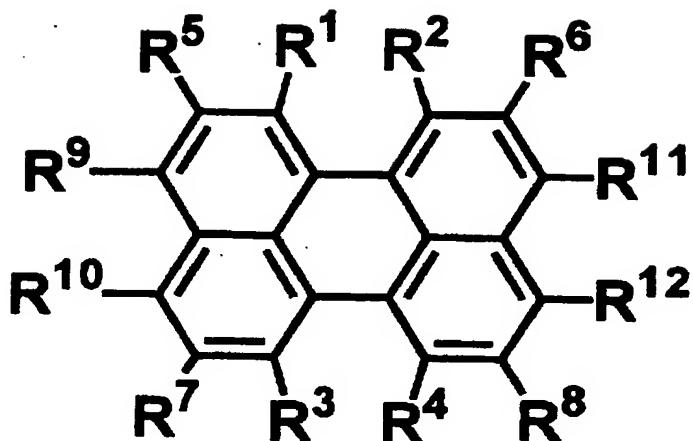
【0007】また、本発明は、ペリレン骨格の1位に少なくとも一つ以上の置換もしくは未置換のアミノ基を有するペリレン誘導体であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

【0008】また、本発明は、ペリレン誘導体が、下記一般式 [1] で表される化合物であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式 [1]

【0009】

【化4】



【式中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、または、置換もしくは未置換のアミノ基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>の内、少なくとも一つは置換もしくは未置換のアミノ基である。R<sup>9</sup>～R<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換の芳香族複素環基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>は、隣り合う2つの置換基同士で結合して環を形成していても良い。】

また、本発明は、R<sup>9</sup>～R<sup>12</sup>が、全て水素原子となることはないことを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

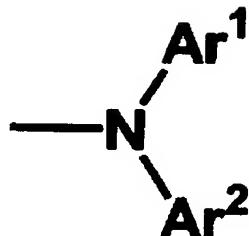
【0010】また、本発明は、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも一つと、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の少なくとも一つとが、置換もしくは未置換のアミノ基であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

【0011】また、本発明は、置換もしくは未置換のアミノ基が、下記一般式【2】であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式【2】

【0012】

【化5】



【式中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、炭素数6～30のアリール基である。】

また、本発明は、更に正孔注入材料もしくは電子注入材料を含んでなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

【0013】また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

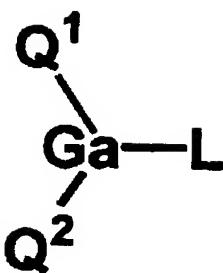
【0014】また、本発明は、さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0015】また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に発光層または、発光層並びに電子注入層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層であり、発光層または電子注入層が下記一般式【3】で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

一般式【3】

【0016】

【化6】



7

【式中、Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、-OR (Rは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。)、-O-Ga-Q<sup>3</sup> (Q<sup>4</sup>) (Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>は、Q<sup>1</sup> およびQ<sup>2</sup>と同じ意味を表す。) で表される配位子を表す。】

【0017】

【発明の詳細な説明】

【0018】

【発明の実施の形態】以下、詳細にわたって本発明を説明する。まずははじめに、本発明の有機EL素子用発光材料について説明する。本発明の有機EL素子用発光材料は、ペリレン骨格の1位もしくは2位に少なくとも一つ以上の置換もしくは未置換のアミノ基を有するペリレン誘導体であるという特徴を有する。ここで、ペリレン骨格の1位もしくは2位という意味は、化学大辞典編集委員会編、「化学大辞典縮刷版」、第8巻、第400頁(1964年共立出版株式会社発行)記載のペリレン(perylene)の項で記載されている位置に準拠するものであるが、ペリレン骨格の当該記載の6位、7位、12位も本発明でいう1位に含まれる。同様、5位、8位、11位も発明でいう2位に含まれる。本発明のペリレン誘導体は、ペリレン骨格の1位、2位、5位、6位、7位、8位、11位、12位のいずれかに少なくとも一つ以上の置換もしくは未置換のアミノ基を有するペリレン誘導体を意味する。

【0019】次に、本発明の有機EL素子用発光材料が有用である理由を説明する。まず、ペリレン骨格の1位もしくは2位に少なくとも一つ以上の置換もしくは未置換のアミノ基を有する場合、ペリレン骨格を成す面と置換もしくは未置換のアミノ基が成す面との角度(二面角)が0°ではなくなるために(即ち、同一面上から捻れるため)、ペリレン誘導体が立体的な構造をとると考えられる。その結果、ペリレン誘導体の分子同士による濃度消光が起こりにくくなると共に、発光層のアモルファス性を長期間保持でき、よって、高輝度、高効率で長

10

寿命の発光素子が得られたと考えられる。これらペリレン誘導体は、化学構造の異なるペリレン誘導体同士の二種以上の混合物として用いても良い。

【0020】また、本発明の有機EL素子用発光材料は、好ましくは、ペリレン骨格の1位に少なくとも一つ以上の置換もしくは未置換のアミノ基を有するペリレン誘導体であり、さらに、ペリレン誘導体が、一般式

【1】で表される化合物であることがより一層好ましい。この理由は、置換もしくは未置換のアミノ基が、ペリレン骨格の2位に結合している場合よりも1位に結合している場合の方が、上述した二面角の角度がより大きくなり、その結果、ペリレン誘導体が、より立体的な構造をとると考えられるためである。

【0021】ここで、一般式【1】中の置換基について説明する。一般式【1】中の置換基R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>としては、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアミノ基をあげることができる。

【0022】ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。

【0023】また、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基といった炭素数1～30の未置換のアルキル基や、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、α-フェノキシベンジル基、α, α-ジメチルベンジル基、α, α-メチルフェニルベンジル基、α, α-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル基、トリフェニルメチル基、α-ベンジルオキシベンジル基等の炭素数1～30の置換アルキル基があげられる。

【0024】また、置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基、tert-ブロキシ基、オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基といった炭素数1～20の未置換のアルコキシ基や、3, 3, 3-トリフルオロエトキシ基、ベンジルオキシ基といった炭素数1～20の置換アルコキシ基があげられる。

【0025】また、置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アヌスリルオキシ基といった炭素数6～20の未置換のアリールオキシ基や、4-ニトロフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の炭素

40

50

8

数6～20の置換アリールオキシ基があげられる。

【0026】また、置換もしくは未置換のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基といった炭素数1～20の未置換のアルキルチオ基や、1,1,1-テトラフルオロエチルチオ基、ベンジルチオ基、トリフルオロメチルチオ基といった炭素数1～20の置換アルキルチオ基があげられる。

【0027】また、置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基といった炭素数6～20の未置換のアリールチオ基や、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の炭素数6～20の置換アリールチオ基があげられる。

【0028】また、置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、p-クメニル基、メシチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、9-フェナントリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ピレニル基、2-トリフェニレル基等の炭素数6～30の未置換のアリール基や、p-シアノフェニル基、p-ジフェニルアミノフェニル基、p-スチリルフェニル基、4-[(2-トリル)エテニル]フェニル基、4-[(2,2-ジトリル)エテニル]フェニル基等の炭素数6～30の置換アリール基があげられる。

【0029】また、置換もしくは未置換の芳香族複素環基としては、2-フルル基、3-フルル基、2-チエニル基、3-チエニル基、1-ピローリル基、2-ピローリル基、3-ピローリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピラジル基、2-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、2-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、2-イミダゾリル基、3-ピラゾリル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、2-ベンゾフルル基、2-ベンゾチエニル基、N-インドリル基、N-カルバゾリル基、N-アクリジニル基といった炭素数3～20の未置換の芳香族複素環基や、2-(5-フェニル)フルル基、2-(5-フェニル)チエニル基、2-(3-シアノ)ピリジル基といった炭素数3～20の置換芳香族複素環基があげられる。

【0030】また、置換もしくは未置換のアミノ基としては、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジイソプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-フェニル-N-メチルアミノ基、N,N-ジフ

エニルアミノ基、N,N-ビス(m-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-ビフェニリル)アミノ基、ビス[4-(4-メチル)ビフェニリル]アミノ基、N-p-ビフェニリル-N-フェニルアミノ基、N- $\alpha$ -ナフチル-N-フェニルアミノ基、N-フェナントリル-N-フェニルアミノ基等の炭素数1～30の未置換のアミノ基や、N,N-ビス(m-フルオロフェニル)アミノ基、N,N-ビス(p-シアノフェニル)アミノ基、ビス[4-( $\alpha$ , $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェニル]アミノ基等の炭素数1～30の置換アミノ基があげられる。

【0031】以上述べたR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>の置換基の内、好ましいものとしては、水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアミノ基があげられ、より好ましいものとしては、水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基があげられ、さらに好ましいものとしては、水素原子、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基があげられる。これら、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、隣り合う置換基同士で結合してアミノ基の窒素を含む環を形成していくても良い。

【0032】また、本発明の有機EL素子用発光材料は、好ましくは、ペリレン骨格の1位に少なくとも一つ以上の置換もしくは未置換のアミノ基を有するペリレン誘導体であり、さらに、ペリレン誘導体が、一般式

【1】で表される化合物であることがより一層好ましい。この理由は、置換もしくは未置換のアミノ基が、ペリレン骨格の2位に結合している場合よりも、1位に結合している場合の方が、上述した二面角の角度が大きくなり、ペリレン誘導体が、より立体的な構造をとると考えられるためである。

【0033】さらに、本発明の有機EL素子用発光材料は、前記一般式【1】において、R<sup>9</sup>～R<sup>12</sup>が全て水素原子となることはないペリレン誘導体であることが好ましいが、R<sup>9</sup>～R<sup>12</sup>が全て水素原子ではない場合、ペリレン誘導体の分子構造が、立体的により嵩高くなるためと考えられるからである。また、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも一つとR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の少なくとも一つが置換もしくは未置換のアミノ基であるペリレン誘導体が、より好ましいが、この場合、ペリレン誘導体の特定位置に、二つの置換もしくは未置換のアミノ基を有することになるため、立体性を保持したまま、ペリレン誘導体自身のイオン化ポテンシャルが下がるためと考えられる。さらに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料は、置換もしくは未置換のアミノ基が、一般式【2】の構造をとることが一層好ましい。

【0034】ここで、一般式【2】中の置換基A<sub>r1</sub>およびA<sub>r2</sub>としては、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>の置換基の説明で述べた

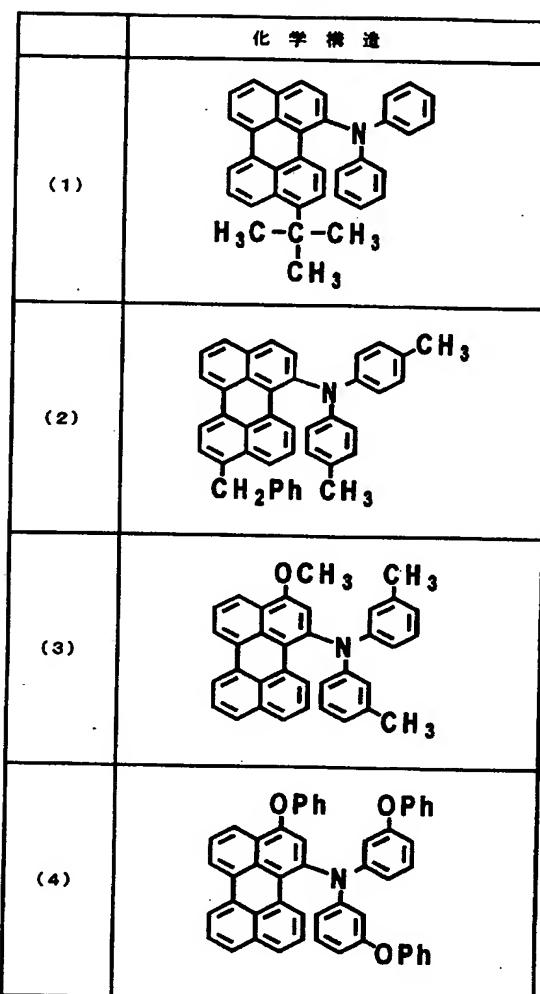
炭素数6～30の置換もしくは未置換のアリール基があげられる。この内、好ましいアリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基があげられ、好ましい置換アリール基としては、p-ジフェニルアミノフェニル基、p-スチリルフェニル基、4-[ (2-トリル)エテニル]フェニル基、4-[ (2, 2-ジトリル)エテニル]フェニル基、4-( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェニル基があげられる。

【0035】したがって、一般式[2]に該当する好ましい置換もしくは未置換のアミノ基の例としては、N, N-ジフェニルアミノ基、N, N-ビス(2-メチルフェニル)アミノ基、N, N-ビス(3-メチルフェニル)アミノ基、N, N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ基、N, N-ビス(4-エチルフェニル)アミノ基、N, N-ビス(4-イソプロピルフェニル)アミノ基、N, N-ビス(4-ブチルフェニル)アミノ基、N, N-ビス(4-tert-ブチルフェニル)アミノ基、N, N-ビス(2, 3-ジメチルフェニル)アミノ基、N, N-ビス(2, 4-メチルフェニル)アミノ基、N, N-ジ(1-ナフチル)アミノ基、N, N-ジ(2-ナフチル)アミノ基、N, N-ジ(9-フェナントリル)アミノ基といった対称芳香族アミノ基、および、N-フェニル-N-o-トリルアミノ基、N-フェニル-N-m-トリルアミノ基、N-フェニル-N-p-トリルアミノ基、N-フェニル-N-2, 3-キシリルアミノ基、N-フェニル-N-2, 4-キシリルアミノ基、N-フェニル-N-1-ナフチルアミノ基、N-フェニル-N-2-ナフチルアミノ基、N-フェニル-N-9-フェナントリルアミノ基、N-フェニル-N-[4-(ジフェニルアミノフェニル)]アミノ基、N-フェニル-N-[4-(4-スチリルフェニル)アミノ基、N-フェニル-N-[4-[ (2-トリル)エテニル]フェニル]アミノ基、N-フェニル-N-[4-( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェニル]アミノ基といった対称芳香族アミノ基があげられる。

【0036】以下、表1に、本発明の有機EL素子用発光材料として用いることができるペリレン誘導体の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない(但し、表中、Phはフェニル基を、T<sub>o</sub>1はp-トリル基を表す)。

【0037】

【表1】



【0038】

13

化 学 構 造	
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

10

20

30

14

化 学 構 造	
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

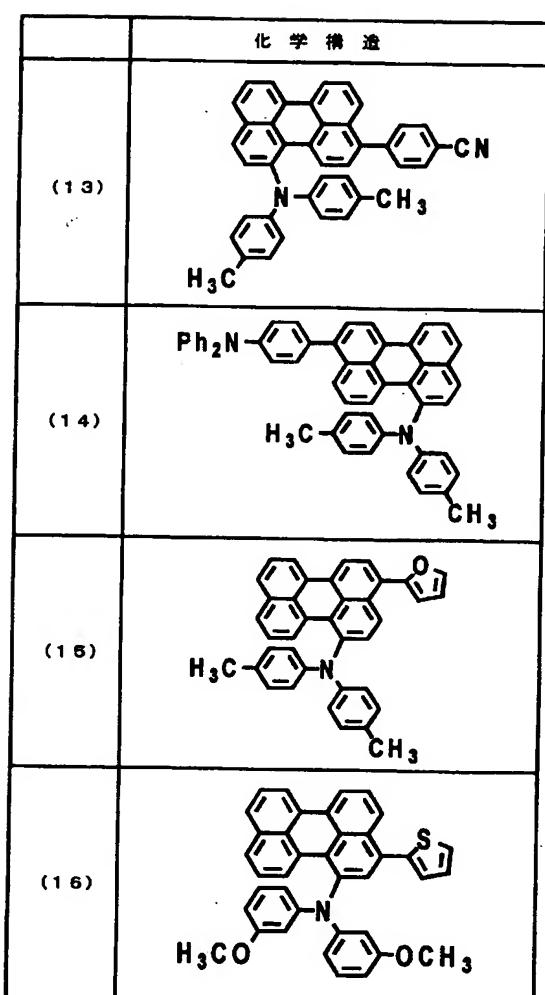
【0039】

【0040】

40

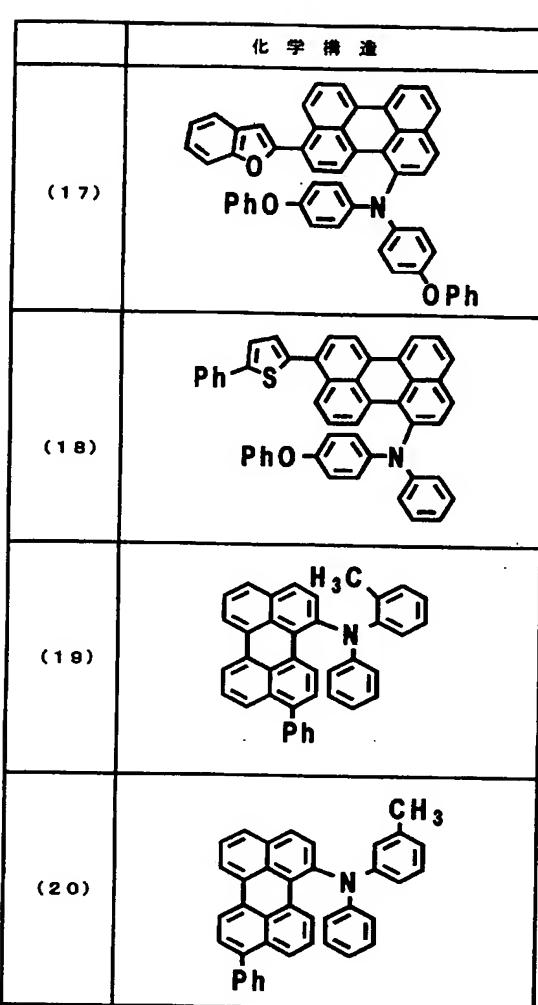
50

15



【0041】

16



【0042】

30

40

50

化 学 構 造	
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

【0043】

化 学 構 造	
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	

【0044】

化 学 構 造	
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	

化 学 構 造	
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	

【0045】

【0046】

化 学 構 造	
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

【0047】

化 学 構 造	
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	

【0048】

化 学 構 造	
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	

【0049】

化 学 構 造	
(49)	
(50)	
(51)	
(52)	

【0050】

25

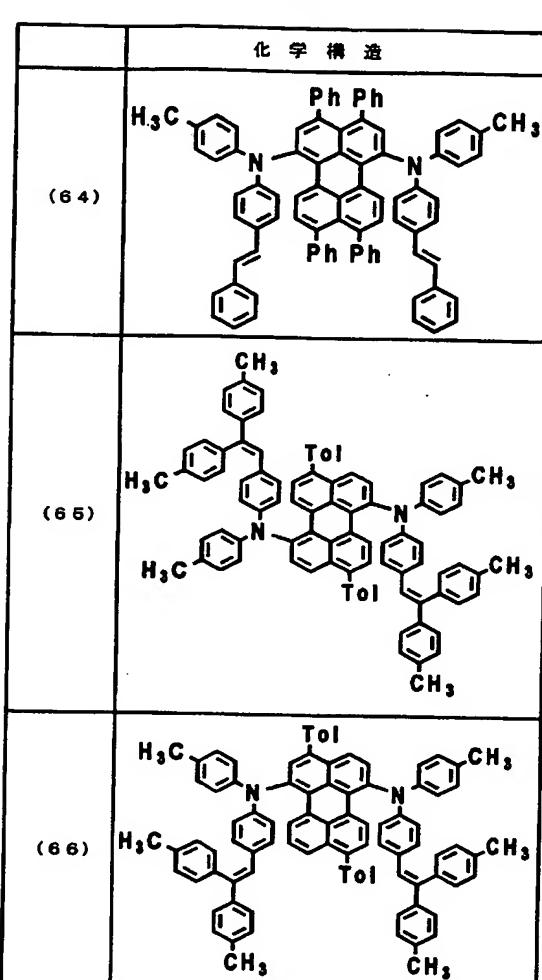
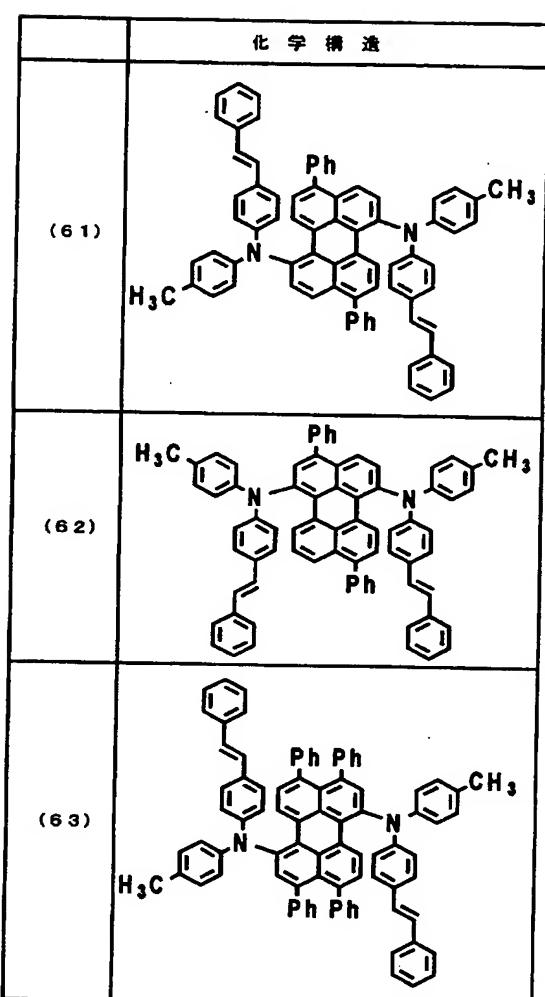
化 学 構 造	
(53)	
(54)	
(55)	
(56)	

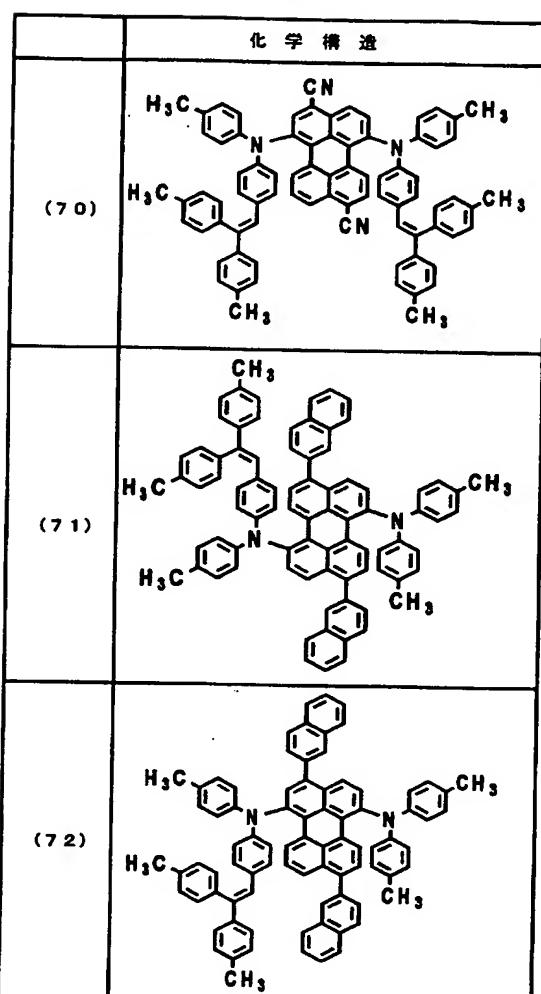
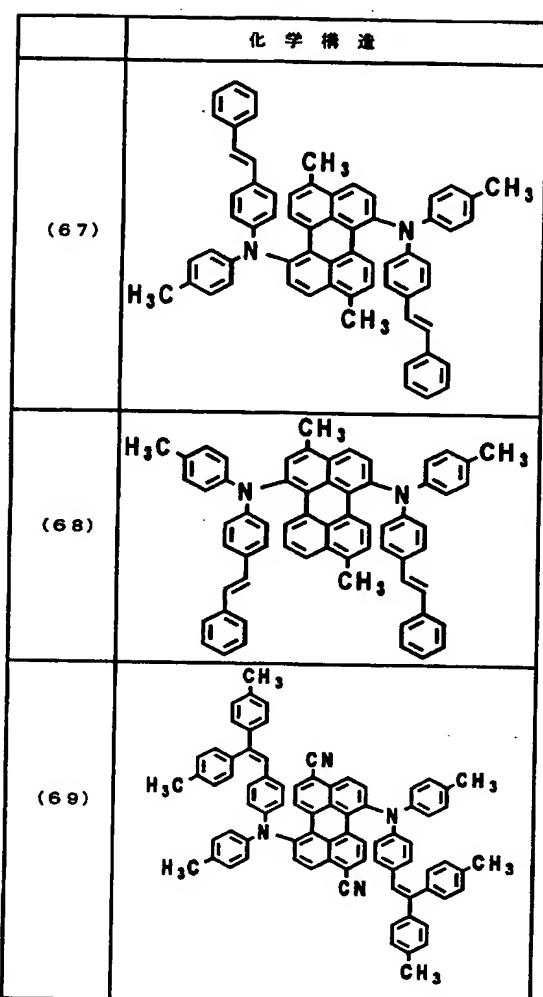
【0051】

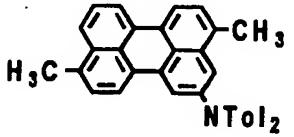
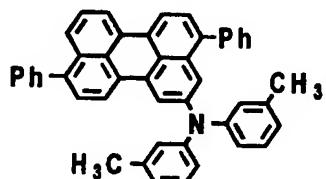
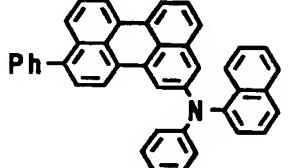
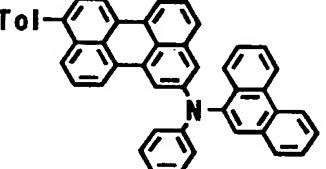
26

化 学 構 造	
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	

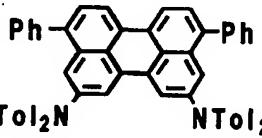
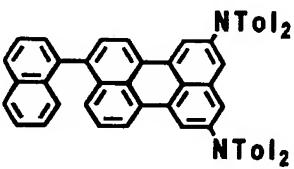
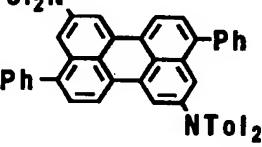
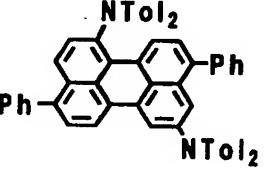
【0052】





化 学 構 造	
(73)	
(74)	
(75)	
(76)	

【0057】

化 学 構 造	
(77)	
(78)	
(79)	
(80)	

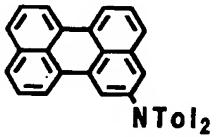
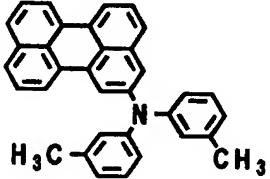
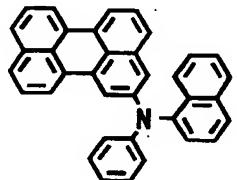
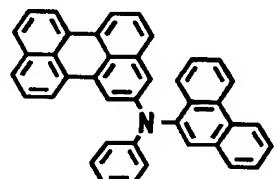
【0058】

化 学 構 造	
(8 1)	
(8 2)	
(8 3)	
(8 4)	

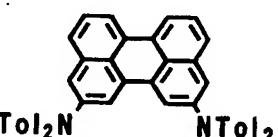
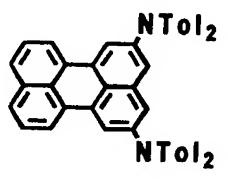
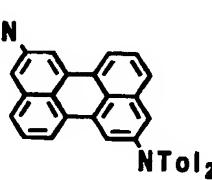
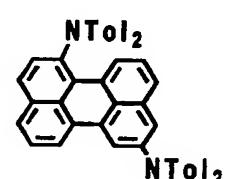
【0059】

化 学 構 造	
(8 5)	
(8 6)	
(8 7)	
(8 8)	

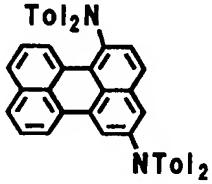
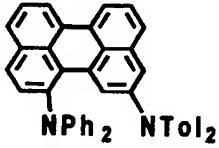
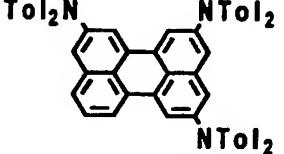
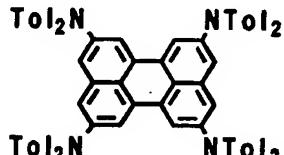
【0060】

化 学 構 造	
(89)	
(90)	
(91)	
(92)	

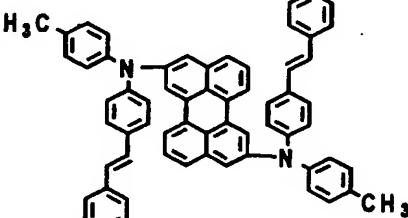
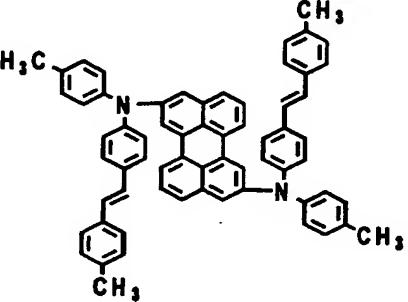
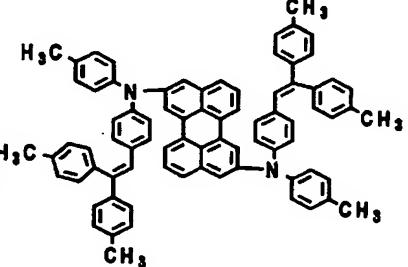
【0061】

化 学 構 造	
(93)	
(94)	
(95)	
(96)	

【0062】

化 学 構 造	
(97)	
(98)	
(99)	
(100)	

【0063】

化 学 構 造	
(101)	
(102)	
(103)	

【0064】ところで、有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機薄膜を形成した素子であるが、ここで、一層型有機EL素子は、陽極と陰極との間に発光材料からなる発光層を有する。一方、多層型有機EL素子は、(陽極／正孔注入層／発光層／陰極)、(陽極／発光層／電子注入層／陰極)、(陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極)等の多層構成で積層した有機EL素子である。本発明の有機EL素子用発光材料は、これら一層型ないし多層型有機EL素子の発光材料として好適に使用することができる。特に、本有機EL素子用発光材料を用いて一層型有機EL素子を作成する場合、陽極から注入した正孔または陰極から注入した電子を発光材料まで効率よく輸送させるための正孔注入材料または電子注入材料を含有させることができる。

【0065】ここで、正孔注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を示し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような正孔注入材料の例としては、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリ

ン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性ポリマー等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0066】上記正孔注入材料の中でも特に効果的な正孔注入材料としては、芳香族三級アミン誘導体またはフタロシアニン誘導体があげられる。芳香族三級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'--(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'--(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'--(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-メチルフェニル)-N, N'--(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン、またはこれらの芳香族三級アミン骨格を有するオリゴマーまたはポリマーがあげられる。また、フタロシアニン(Pc)誘導体としては、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体があげられる。以上述べた正孔注入材料は、更に電子受容材料を添加して増感させることもできる。

【0067】一方、電子注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を示し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような電子注入材料の例としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0068】上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物または含窒素五員環誘導体があげられる。ここで、金属錯体化合物の中で

も、特に、一般式[3]で示される化合物は好適に使用することができる。

【0069】ここで一般式[3]について説明する。一般式[3]で示される化合物のQ<sup>1</sup>～Q<sup>4</sup>は、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体である。ここで置換基としては、一般式[1]のR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>の説明で示したハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアミノ基をあげることができる。

【0070】また、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。ここで、置換もしくは未置換のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基等をあげることができる。ここでいう置換基としては、一般式

【1】の説明で示したハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換のアミノ基をあげることができる。

【0071】したがって、一般式[3]で示される化合物の具体例としては、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2、4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2、5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナート)(4-シアノ-1-ナフトラート)ガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム錯体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム錯体等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、これら一般式[3]で示される化合物は、特開平10-88, 121号公報記載の方

法により合成することが可能である。

【0072】その他、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛等があげられる。

【0073】また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールまたはトリアゾール誘導体があげられ、具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があげられる。以上述べた電子注入材料は、更に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。

【0074】また、本発明の有機EL素子用発光材料は、発光層中にドーピングして使用することも可能である。この場合、本有機EL素子用発光材料は、以下に説明するホスト材料に対して0.001~50重量%の範囲で含有されることが好ましく、更には0.01~10重量%の範囲で含有されることがより好ましい。

【0075】本発明の有機EL素子用発光材料と共に使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、ベンゾトリアゾール金属錯体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体等の電子輸送性材料。または、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、ベンジジン型トリフ

エニルアミン誘導体、スチリルアミン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン誘導体等の正孔輸送性材料、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等があげられる。

【0076】また、本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用発光材料の他に、他の発光材料やドーピング材料を二種類以上組み合わせて使用することもできる。本発明の有機EL素子用発光材料と共に使用できる他の発光材料やドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチレン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があげられる。

【0077】本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用発光材料の他に、必要に応じて、他の発光材料やドーピング材料のみならず、先に述べた正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0078】さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンクステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NES A基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフエンやポリピロール等の有機導電性ポリマーがあげられる。

【0079】また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される導電性材料は、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金があげられる。ここで、合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例としてあげられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、調製時の加熱温度、雰囲気、真空度により制御可能なため、適切な比率からなる合金が調製可能である。また、フッ化リチウム、フ

ッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどのフッ化物や酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどの酸化物の薄膜を電子注入層と陰極となる金属間に挿入しても効果がある。これら陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0080】本発明の有機EL素子を効率良く発光させるためには、素子を構成する材料は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましく、同時に基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して蒸着やスパッタリング等の方法で作成することができる。特に、発光面の電極は、光透過率を10%以上であることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルファン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーが推奨される。

【0081】また、本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピンドローティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなる。逆に膜厚が薄すぎると、ピンホール等が発生し、電界を印加しても充分な発光輝度が得ら難くなる。したがって、通常の膜厚は、1nmから1μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がより好みである。

【0082】湿式成膜法の場合、各層は、それを構成する材料をトルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成する。ここで用いられる溶媒は单一あるいは混合したもののいずれでも構わない。また、いずれの湿式成膜法においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切なポリマーや添加剤を使用しても良い。このようなポリマーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルファン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性ポリマー、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマーを挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等をあげることができる。

【0083】また、本発明により得られた有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、さらに素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、ポリマー等により素子全体を被覆しても良い。

【0084】以上述べたように、本有機EL素子用発光

材料を用いて作成した有機EL素子は、発光効率、最大発光輝度等の特性を向上させることが可能である。また、本有機EL素子は、熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能の発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることが可能である。故に、本有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として、さらには、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が考えられる。

【0085】

【実施例】以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

#### 合成例1

##### 化合物(1) (1-(N,N-ジフェニルアミノ)-10-tert-ブチルペリレン)の合成方法

ニトロベンゼン20ml中に、1-アミノ-10-tert-ブチルペリレン5.0g、ヨードベンゼン6.9g、水酸化ナトリウム0.74g、および酸化銅0.5gを加え、窒素雰囲気下、200℃にて50時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500mlの水で希釈し、酢酸エチルで抽出した。抽出液を濃縮した後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(1) 3.8gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(1)の構造を確認した。

#### 合成例2

##### 化合物(7) (1-(N,N-ジ(p-トリル)アミノ)-10-フェニルペリレン)の合成方法

ニトロベンゼン20ml中に、1-アミノ-10-tert-ブチルペリレン5.0g、p-ヨードトルエン7.4g、水酸化ナトリウム0.74g、および酸化銅0.5gを加え、窒素雰囲気下、200℃にて50時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500mlの水で希釈し、酢酸エチルで抽出した。抽出液を濃縮した後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(7) 3.7gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(7)の構造を確認した。

#### 合成例3

##### 化合物(32) (4-フェニル-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>7</sup>,N<sup>7</sup>-テトラ(p-トリル)ペリレン-1,7-ジアミン)の合成方法

ニトロベンゼン20ml中に、4-フェニルペリレン-1,7-ジアミン5.0g、p-ヨードトルエン15.2g、水酸化ナトリウム1.5g、および酸化銅1.0gを加え、窒素雰囲気下、200℃にて50時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500mlの水で希釈し、酢酸エチルで抽出した。抽出液を濃縮した後、シリ

カゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(32)3.8gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(32)の構造を確認した。

#### 合成例4

##### 化合物(45)(4,10-ジメチル-N,N,N',N'-テトラ(p-トリル)ペリレン-1,7-ジアミン)の合成方法

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン50m1中に、1, 7-ジプロモ-4, 10-ジメチルペリレン5.0g、N, N-ジ(p-トリル)アミン4.9g、炭酸カリウム2.4g、および銅粉0.2gを添加し、窒素雰囲気下、200℃で50時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500m1の水で希釈し、トルエンで抽出した。抽出液を濃縮して、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(45)3.7gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(45)の構造を確認した。

#### 合成例5

##### 化合物(48)(4,10-ジフェニル-N,N,N',N'-テトラ(p-トリル)ペリレン-1,7-ジアミン)の合成方法

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン50m1中に、1, 7-ジプロモ-4, 10-ジフェニルペリレン5.0g、N, N-ジ(p-トリル)アミン3.9g、炭酸カリウム1.5g、および銅粉0.15gを添加し、窒素雰囲気下、200℃で50時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500m1の水で希釈し、トルエンで抽出した。抽出液を濃縮して、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(48)3.3gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(48)の構造を確認した。

#### 合成例6

##### 化合物(56)(6,12-ビス(N-ナフタレン-1-イル-N-フェニルアミノ)ペリレン-3,9-ジカルボニトリル)の合成方法

6, 12-ビス(N-ナフタレン-1-イル-N-フェニルアミノ)ペリレン-3,9-ジアミン7.0g、濃塩酸7g、蒸留水100g、および10%シアン化銅20gからなる溶液を加熱環流し、この混合物に、攪拌しながら2.5gの亜硝酸ナトリウムを20gの蒸留水20gに溶かした溶液を30分かけて添加した。放冷後、上記混合物をトルエンで抽出した。抽出液を濃縮して、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(56)5.6gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(56)の構造を確認した。

#### 合成例7

##### 化合物(58)(3,4,9,10-テトラフェニルペリレン-N,N,N',N'-テトラ(p-トリル)ペリレン-1,7-ジアミン)の合成方法

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン50m1中に、1, 7-ジプロモ-3, 4, 9, 10-テトラフェニルペリレン4.8g、N, N-ジ(p-トリル)アミン2.9g、炭酸カリウム1.2g、および銅粉0.15gを添加し、窒素雰囲気下、200℃で52時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500m1の水で希釈し、トルエンで抽出した。抽出液を濃縮して、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(58)3.1gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(58)の構造を確認した。

#### 合成例8

##### 化合物(60)(1,7-ビス(N-フェナントレン-9-イル-N-フェニルアミノ)ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボニトリル)の合成方法

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン50m1中に、1, 7-ジプロモペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボニトリル4.0g、N-フェナントレン-9-イル-N-フェニルアミン4.6g、炭酸カリウム1.6g、および銅粉0.20gを添加し、窒素雰囲気下、200℃で48時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500m1の水で希釈し、トルエンで抽出した。抽出液を濃縮して、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(60)2.9gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(60)の構造を確認した。

#### 合成例9

##### 化合物(74)(2-ジ(m-トリル)アミノ-4,10-ジフェニルペリレン)の合成方法

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン50m1中に、2-プロモ-4, 10-ジフェニルペリレン5.0g、N, N-ジ(m-トリル)アミン2.3g、炭酸カリウム1.0g、および銅粉0.10gを添加し、窒素雰囲気下、200℃で37時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500m1の水で希釈し、トルエンで抽出した。抽出液を濃縮して、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(74)4.2gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(74)の構造を確認した。

#### 合成例10

##### 化合物(81)(1-ジ(m-トリル)アミノペリレン)の合成方法

ニトロベンゼン20m1中に、1-アミノペリレン5.0g、m-ヨードトルエン9.0g、水酸化ナトリウム1.2g、および酸化銅1.0gを加え、窒素雰囲気下、200℃にて40時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500m1の水で希釈し、酢酸エチルで抽出し

た。抽出液を濃縮した後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(81)5.8gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(81)の構造を確認した。

#### 合成例11

##### 化合物(86) (1, 7-ビス[ジ(p-トリル)アミノ]ペリレン)の合成方法

ニトロベンゼン20ml中に、1, 7-ジアミノペリレン5.0g、p-ヨードトルエン17.0g、水酸化ナトリウム2.5g、および酸化銅1.5gを加え、窒素雰囲気下、200℃にて60時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500mlの水で希釈し、酢酸エチルで抽出した。抽出液を濃縮した後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(86)6.8gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(86)の構造を確認した。

#### 合成例12

##### 化合物(89) (2-ジ(p-トリル)アミノペリレン)の合成方法

ニトロベンゼン20ml中に、2-アミノペリレン5.0g、p-ヨードトルエン9.0g、水酸化ナトリウム1.2g、および酸化銅1.0gを加え、窒素雰囲気下、200℃にて42時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500mlの水で希釈し、酢酸エチルで抽出した。抽出液を濃縮した後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(89)6.2gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(89)の構造を確認した。

#### 合成例13

##### 化合物(93) (2, 11-ビス[ジ(p-トリル)アミノ]ペリレン)の合成方法

ニトロベンゼン20ml中に、2, 11-ジアミノペリレン5.0g、p-ヨードトルエン17.0g、水酸化ナトリウム2.5g、および酸化銅1.5gを加え、窒素雰囲気下、200℃にて54時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500mlの水で希釈し、酢酸エチルで抽出した。抽出液を濃縮した後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(93)6.4gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(93)の構造を確認した。

#### 合成例14

##### 化合物(96) (1, 8-ビス[ジ(p-トリル)アミノ]ペリレン)の合成方法

ニトロベンゼン20ml中に、1, 8-ジアミノペリレン5.0g、p-ヨードトルエン17.0g、水酸化ナトリウム2.5g、および酸化銅1.5gを加え、窒素雰囲気下、200℃にて58時間加熱攪拌した。放冷後、上記混合物を500mlの水で希釈し、酢酸エチル

で抽出した。抽出液を濃縮した後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、化合物(96)6.2gを得た。マススペクトル、NMRスペクトルによる分析により、化合物(96)の構造を確認した。

【0086】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、混合比は全て重量比である。また電極面積2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。

#### 【0087】実施例1

10 洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(1)、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を1:2:10の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンドティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vでの発光輝度40(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度840(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率0.32(1m/W)の黄橙色発光が得られた。

#### 【0088】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-((3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(7)を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(A1q3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度180(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度13500(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.2(1m/W)の橙色発光が得られた。

#### 【0089】実施例3

40 洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(32)を塩化メチレンに溶解させ、スピンドティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度270(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度3600(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率0.55(1m/W)の橙色発光が得られた。

## 【0090】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(74)を真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度520(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度12600(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.3(1m/W)の黄橙色発光が得られた。

## 【0091】実施例5~33

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(3)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度である。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000(cd/m<sup>2</sup>)以上の高輝度特性を有し、また、黄色~赤色までの発光色を得ることができた。

ニル(α-NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として表1の材料を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度である。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000(cd/m<sup>2</sup>)以上の高輝度特性を有し、また、黄色~赤色までの発光色を得ることができた。

## 【0092】

## 【表2】

実施例	表1の発光材料	発光輝度(cd/m <sup>2</sup> )	最大発光輝度(cd/m <sup>2</sup> )	最大発光効率(1m/W)
5	(3)	580	12700	1.3
6	(4)	590	15200	1.4
7	(11)	480	16300	1.6
8	(13)	750	19000	1.8
9	(21)	590	15800	1.7
10	(23)	680	17600	1.7
11	(27)	710	17700	1.8
12	(33)	470	16600	1.9
13	(39)	370	22800	2.4
14	(44)	720	17200	1.8
15	(55)	760	13300	1.4
16	(59)	880	19300	1.8
17	(60)	730	13200	1.4
18	(62)	970	14800	1.6
19	(65)	480	17000	1.7
20	(69)	230	16600	1.8
21	(72)	870	23700	2.2
22	(76)	390	14700	1.7
23	(77)	790	10900	1.0
24	(80)	850	19400	1.9
25	(81)	580	12500	1.4
26	(84)	660	15800	1.4
27	(86)	290	25900	2.0
28	(88)	900	17400	1.7
29	(89)	540	16300	1.5
30	(93)	610	19500	1.7
31	(96)	210	17000	1.8
32	(100)	790	19200	1.6
33	(102)	440	14700	1.2

発光輝度は直流5V印加時の値

## 実施例34

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4', 4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、α-NPDを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(45)を真空蒸着して、膜厚30n

mの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電

圧5Vでの発光輝度460 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度19700 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.1 (1m/W)の橙色発光が得られた。

#### 【0093】実施例35

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α-NPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(56)を真空蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(A1q3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウム(A1)を200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度540 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度22500 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.5 (1m/W)の橙色発光が得られた。

#### 【0094】実施例36

ITO電極と表1の化合物(58)の間に、銅フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度550 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度13600 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.2 (1m/W)の赤橙色発光が得られた。

#### 【0095】実施例37

4, 4', 4" -トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンの代わりに無金属フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例34と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度280 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度22800 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.5 (1m/W)の橙色発光が得られた。

#### 【0096】実施例38

発光層として、表1の化合物(1)と(32)を2:3の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度480 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度14900 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.4 (1m/W)の黄橙色発光が得られた。

#### 【0097】実施例39

発光層として、表1の化合物(45)と(58)を1:1の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度810 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度19700 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.8 (1m/W)の橙色発光が得られた。

#### 【0098】実施例40

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニ

ンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、α-NPDを真空蒸着して、膜厚30nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(48)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度480 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度29800 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率3.1 (1m/W)の橙色発光が得られた。また、この素子を3 (mA/cm<sup>2</sup>)で連続発光させたところ、3000時間以上安定した発光を観測できた。

#### 【0099】比較例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α-NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として3, 9-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ペリレンを真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度350 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度18100 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.0 (1m/W)の黄色発光が得られ、その発光面は斑が見られ、この素子を3 (mA/cm<sup>2</sup>)で連続発光させたところ、劣化が早く、約500時間後には殆ど光らなくなつた。

#### 【0100】比較例2

発光層として、3, 10-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ペリレンとトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(A1q3)を1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、比較例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度440 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度16700 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.6 (1m/W)の黄色発光が得られたが、発光面上のムラが大きかった。この素子を3 (mA/cm<sup>2</sup>)で連続発光させたところ、劣化が早く、約500時間後にはムラがさらに顕著になつた。

【0101】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において、最大発光輝度10000 (cd/m<sup>2</sup>)以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子

について、3 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。

【0102】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0103】

フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>7</sup>  
H 05 B 33/22

識別記号

F I  
H 05 B 33/22

テーマコード(参考)

B  
D

【発明の効果】本発明の有機EL素子用発光材料に用いて作成した有機EL素子は、黄色から赤色まで発光し、従来に比べて高い発光効率で高輝度であり、長い発光寿命を持つため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、故に、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。